

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-233239

(43)Date of publication of application : 27.08.1999

---

(51)Int.Cl. H05B 3/14  
F23Q 7/00

---

(21)Application number : 10-038262 (71)Applicant : JIDOSHA KIKI CO LTD

(22)Date of filing : 20.02.1998 (72)Inventor : TANAKA ARIHITO

SAKURAI CHIHIRO

MIURA TOSHITSUGU

AOTA TAKASHI

---

## (54) CERAMIC HEATER, CERAMIC GLOW PLUG, AND THEIR MANUFACTURE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the crack initiation of a metal W wire even in a hot press which is low cost and a high temperature by setting the wire diameter to a prescribed value or less, having the shape of a crystal grain constituting a heating wire where the ratio of the longitudinal grain diameter to the radial grain size shows anisotropy in a prescribed range, and by setting the radial grain size to a prescribed value or more.

**SOLUTION:** The wire diameter of a heating wire is  $\varphi 0.4$  mm or less, the shape of the crystal grain has an anisotropy showing the ratio R of the longitudinal grain size (L)/the radial grain size (T) is 1.5-100, and the radial grain size (T) is 5  $\mu\text{m}$  or less. High molten metal having tungsten and molybdenum therein as major components is preferable for the heating element. The lower limit value of the heating wire is  $\varphi 0.01$  mm and the upper limit value of the diametrical grain size (T) of the crystal grain is 60  $\mu\text{m}$ . A ceramic heater or a ceramic glow plug is formed by including the molybdenum silicide 5-25 vol.% to the ceramics and after treating the heating element by heat of 1900-3000°C beforehand, the heating element is integrally sintered with the ceramics.

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] In a ceramics heater or a ceramic glow plug whose resistance heating element laid underground into ceramics is the exotherm of a refractory metal, while a wire size of the above-mentioned exotherm is less than phi0.4mm, A ceramics heater or a ceramic glow plug when shape of a crystal grain of this exotherm sets to longitudinal direction particle diameter (L) / diameter direction particle diameter (T) =R, wherein R is 1.5-100 and diameter direction particle diameter (T) is not less than 5 micrometers.

[Claim 2] The ceramics heater according to claim 1 or a ceramic glow plug which carries out that 5-25 volume % content of molybdenum silicide is done to the above-mentioned ceramics with the feature.

[Claim 3] A ceramics heater characterized by carrying out unification sintering of this exotherm with ceramics after performing heat treatment at 1900 \*\* - 3000 \*\* to exotherm of a refractory metal which is a resistance heating element, or a manufacturing method of a ceramic glow plug.

[Claim 4] The ceramics heater according to claim 3 characterized by performing heat treatment after carrying out coiling of the above-mentioned exotherm and forming in a coil, or a manufacturing method of a ceramic glow plug.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the ceramics heater which preheats the secondary combustion chamber and combustion chamber of a diesel power plant or ceramic glow plugs, and those manufacturing methods.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** The conventional ceramics heater carries out embedding of the tungsten wire (it abbreviates to W line hereafter) which is a resistance heating element into silicon nitride ( $Si_3N_4$ ) ceramics, and is manufacturing it by carrying out unification calcination with a hotpress. However, when a hotpress is performed at the elevated temperature over 1700 \*\*, the surface of W line by which embedding was carried out may be cracked. The ceramics heater which this crack generated caused the first stage resistance increment, the resistance increment and open circuit of subsequent energization generation of heat which originated in crack growth repeatedly occurred further, and there was a possibility of becoming a product function top problem. Since the above-mentioned crack tends to have generated the thing which has a small wire size of W line, the usable wire-size range was limited, the design flexibility of W line heating element was low, and it was difficult to respond to an extensive voltage demand or shape restrictions.

**[0003]** In order to control the crack development of W line in the above-mentioned ceramics heater, there are the following two kinds of methods.

- (a) How to optimize the sintering aid to add and make hotpress temperature a low temperature of 1700 \*\* or less.
- (b) How to use the outstanding alloy of ductility, such as a Re-W line, instead of W line as a resistance heating element.

Use of a rare earth system sintering aid has been becoming the mainstream recently, and since the temperature which can be sintered is generally a not less than 1800 \*\* elevated temperature, a method (a) is difficult for hotpress temperature to be 1700 \*\* or less. In order

that according to the method (b) silicon nitride ceramics and a rhenium (Re) might produce an active reaction and might generate Re silicide of a low melting point, there were restrictions that hotpress temperature could not be made high. Although this Re-W alloy generally has a small temperature coefficient of resistance compared with W (tungsten) and it is suitable for use in the two coil type autogenous control type ceramic glow plug etc. which are used combining a brake coil, When using it by an one coil type self-saturation type ceramic glow plug, coexistence of a saturation temperature and rapid generation of heat was difficult.

[0004]As other measure methods for the crack of the above-mentioned resistance heating element, the art which coats the surface of a metal W line with an inorganic compound is proposed by JP,61-179084,A or JP,7-135068,A. However, since a coating layer dropped out easily very easily, it exfoliated easily in handling of W line, embedding to ceramic powder, and the process of press forming. Since a crack would occur in that portion and this method would become a fatal obstacle on a product function if at least only one exfoliation of a coating layer arises, process control was difficult, the manufacturing cost also became high and it was difficult to put in practical use.

[0005]The ceramic glow plug or ceramics material which used inorganic electrically conductive ceramics as the heater element for the above reason instead of using a metal W line as a resistance heating element is proposed by JP,4-257615,A and JP,1-317170,A, for example. The glow plug indicated to JP,4-257615,A,  $Mo_3Si_3C$  is used for the ceramics material which laid the 1st heating element by electrically-conductive-ceramics material, such as conductive sialon, under the tip side, and was indicated to JP,1-317170,A as a conductive SERAMMIKKUSU material.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, generally, since the coefficient of linear expansion was high compared with silicon nitride ceramics, the complicated process was required for inorganic electrically conductive ceramics according to the ceramic glow plug using inorganic electrically conductive ceramics, in order to make both coefficient of linear expansion agree in utilization. That is, processes, such as addition of the charge of coefficient-of-linear-expansion improvement material by the side of structure ceramics and control of the dispersion state to the silicon nitride ceramics of an inorganic conductive material, were required. There were problems, such as side effects which the fall of the yield and the addition ingredient to structure ceramics cause. When fabricating inorganic electrically conductive ceramics as a resistance heating element, complicated processes, such as injection molding and screen-stencil, were needed, and it was disadvantageous in cost.

[0007]The artificers of this application found out wholeheartedly that the crack development mechanism of the above-mentioned metal W line was the crack governed by embrittlement resulting from the primary recrystallization by which it is generated at 1650 \*\* - 1900 \*\* as a result of research. That is, it turned out that the metal W line exposed to the above-

mentioned temperature at the time of a hotpress will be in a very weak state, and a crack occurs with the heat stress which is a subsequent cooling process and originated in the difference with a coefficient of linear expansion with the surrounding silicon nitride ceramics. since recrystallization was generated one by one inside from the surface, it became clear that depend for the length of this crack on the primary recrystallization depth of a metal W line greatly, and it does not depend for this primary recrystallization depth on a wire size, but it was greatly influenced by this crack as a thin wire size since it is about 1 law. An object of this invention is to provide the ceramics heater with which cost can deter [ in / it is cheap and / the hotpress in an elevated temperature ] the crack development of a metal W line or ceramic glow plugs, and those manufacturing methods based on the above-mentioned knowledge.

[0008]

[Means for Solving the Problem]In a ceramics heater or a ceramic glow plug whose resistance heating element in which a gist of this invention was laid underground into ceramics is the exotherm of a refractory metal, When a wire size of the above-mentioned exotherm is less than phi0.4mm and shape of a crystal grain of this exotherm sets to longitudinal direction particle diameter (L) / diameter direction particle diameter (T) =R, R has the anisotropy of 1.5-100, and diameter direction particle diameter (T) is in a ceramics heater or a ceramic glow plug which is not less than 5 micrometers. As the above-mentioned resistance heating element, a refractory metal which makes tungsten (W), molybdenum (Mo), etc. a subject is preferred. Niobium (Nb), hafnium (Hf), iridium (Ir), etc. can be used besides the above-mentioned element. A lower limit of a wire size of exotherm is phi0.01mm, and upper limit of diameter direction particle diameter (T) of a crystal grain is 60 micrometers. In 5-25 volume % content, one of the embodiments of this invention is a ceramics heater or a ceramic glow plug carried out about molybdenum silicide at the above-mentioned ceramics. Another gist of this invention is in a ceramics heater which carries out unification sintering of this exotherm with ceramics, or a manufacturing method of a ceramic glow plug, after performing heat treatment at 1900 \*\* - 3000 \*\* for exotherm of a refractory metal which is a resistance heating element beforehand. After another mode of this invention carries out coiling of the above-mentioned exotherm and forms it in a coil, it is the method of performing heat treatment at 1900 \*\* - 3000 \*\*, and ranking second and carrying out unification sintering of this exotherm with ceramics.

[0009]

[Embodiment of the Invention]Below, an embodiment of the invention is described in detail. Drawing 1 is a flow chart which shows the manufacturing process of the ceramics heater concerning this invention. First, wire drawing of the metal W line used as a resistance heating element is carried out, coiling is carried out, and it fabricates to coil shape. Subsequently, after performing 1900-3000 \*\* heat treatment to this coil, embedding is carried out into ceramic powder and press forming of this ceramic powder is carried out. And after degreasing, a hotpress is carried out at 1650-1900 \*\*. By the above-mentioned

heat treatment, as shown in drawing 2, the shape of the crystal grain 1 of a metal W line has the anisotropy prolonged in the longitudinal direction. It is based on the effect of the dope material added by the metal W line, advance of the crack 2 is barred by the shape change of this crystal grain 1, and this anisotropic tissue controls a resistance increment. On the other hand, when not heat-treating, as shown in drawing 3, become the crystal form of several micrometers - 10 micrometers in diameter homaxial shape according to the temperature up to 1650 \*\* - 1900 \*\* at the time of a hotpress, but. In the shape of this crystal grain 1, it is in the state where the crack 2 generated in the grain boundary 3 is transmitted, and tends to spread this grain boundary 3, and it is presumed that the crack 2 is advanced easily. It is thought that the anisotropic tissue of the crystal grain 1 which heat-treated at 1900 \*\* - 3000 \*\* once, and was prolonged in the longitudinal direction controls advance of the crack 2, without changing at all in a subsequent hotpress (1650 \*\* - 1900 \*\*).

[0010]If it gives in the stage of the strand of a metal W line, when the above-mentioned heat treatment cannot finish bearing a wire rod at the stress in a subsequent coiling process and obtains the shape as a resistance heating element, it will produce restrictions. On the other hand, it not only does not have an effect, but after a hotpress, the crack has already occurred and it cannot heat-treat across the heat-resistant limit of surrounding ceramics. Therefore, it is preferred between a coiling process and a hot pressing step to carry out the above-mentioned heat treatment. If heat treatment temperature makes this less than 1900 \*\*, the ductility recovery accompanying the secondary recrystallization cannot expect an effect of it not being enough and controlling advance of a crack. Although there is only a method by energizing heating practically, heat treatment at the temperature over 3000 \*\* is unsuitable, in order that there may be many things to disconnect during energization or they may cause a resistance increment after a hotpress. Therefore, 1900-3000 \*\* of heat treatment temperature is preferred. As heat treating time, 0.5 minute - 60 minutes are preferred. It is because recrystallization is insufficient, and the fault that embrittlement of a wire rod will be promoted will occur if the fault that the target crystal form is not acquired arises and it exceeds 60 minutes when this heat treating time is less than 0.5 minute. The schematic diagram inside the ceramic glow plug concerning this invention is shown in drawing 4. The periphery of this ceramic glow plug 4 is covered with the terminal cap 5, the tubed pipe 6 is inserted in the inside of the terminal cap 5, and the ceramics 7 further formed in that inside cylindrically are allocated. The lead part 9 which is the conductor connected to the coil 8 and this coil 8 of the metal W line which is a resistance heating element is laid under the inside of these ceramics 7.

[0011]

[Example][Example 1]  $\text{Y}_2\text{O}_3$  was used for the metal W line whose wire size is phi0.20mm considering silicon nitride ceramics ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) as a resistance heating element as a sintering aid as ceramics. After heat-treating in 1500-3300 \*\* on this metal W line, embedding was

carried out into silicon nitride ceramics, and the hotpress was carried out at 1900 \*\*. After this, the rate of a resistance increment of the above-mentioned metal W line and a crystal grain diameter are measured, and it collects at given heat treatment temperature of a metal W line, and is shown in Table 1. Here, among crystal grain diameters, the particle diameter of L and a diameter direction was set to T, and L/T was set to R for the particle diameter of the longitudinal direction. This table 1 shows that the range of 1900-3000 \*\* heat treatment temperature fulfills the conditions of diameter direction particle diameter (T)  $\geq 5$  micrometer and R= 1.5-100 among the heat treatment temperature of a metal W line.

[0012]

[Table 1]

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(焼結助剤 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8重量%)、ホットプレス温度 1900℃、W線線径 φ0.2mm

熱処理温度 (℃)	通電加热 (抵抗増加率)	長手方向 結晶粒径 (L) μm	径方向 結晶粒径 (T) μm	R (L/T)
1500	2.6	20	3	6.6
1600	2.7	21	3	7.0
1700	2.6	20	4	5.0
1800	2.5	20	4	5.0
1900	2.3	32	7	4.6
2000	2.2	40	24	1.7
2100	1.6	48	25	1.9
2200	1.1	56	26	2.2
2300	1.1	60	28	2.1
2400	1.1	78	35	2.2
2500	1	102	40	2.6
2600	1.1	220	39	5.6
2700	1.2	240	45	5.3
2800	1.1	265	45	5.9
2900	1.2	275	50	5.5
3000	1.1	350	47	7.4
3100	1.5	450	46	9.8
3200	× (溶断)	...	...	
3300	× (溶断)	...	...	

[0013][Example 2] Subsequently, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was used for the metal W line whose wire size is φ0.20mm considering silicon nitride ceramics (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) as a resistance heating element as a sintering aid as ceramics. After heat-treating in 1500-2200 \*\* on this metal W line, embedding was carried out into silicon nitride ceramics, and the hotpress was carried out at 1900 \*\*. The rate of a resistance increment of the above-mentioned metal W line and a crystal grain diameter are measured, and it collects at given heat treatment temperature of a metal W line, and is shown in Table 2. This table 2 shows that the range of 1800-2200 \*\* fulfills the conditions of diameter direction particle diameter (T)  $\geq 5$  micrometer and R= 1.5-

100 among the heat treatment temperature of a metal W line.

[0014]

[Table 2]

$\text{Si}_3\text{N}_4$ (焼結助剤  $\text{Y}_2\text{O}_3$  8重量%)、ホットプレス温度 1900°C、W線線径  $\phi 0.2\text{mm}$

熱処理温度 (°C)	電気炉加热 (抵抗増加率)	長手方向 粒径 (L) μm	径方向 粒径 (T) μm	R (L/T)
1500	2.4	20	3	6.6
1600	2.4	21	3	7.0
1700	2.3	20	4	5.0
1800	2.5	20	13	1.5
1900	2.2	35	14	2.7
2000	1.7	52	28	1.9
2100	1.4	65	27	2.4
2200	1.1	80	29	2.8

[0015][Example 3] The rate of a resistance increment of a metal W line when it does not give with the time of heat-treating on the metal W line of various wire sizes, and the rate of a resistance increment after repetition of those heating cooling cycles were measured.

Here,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and aluminum $\text{O}_3$  were used for the metal W line whose wire size is  $\phi 0.05$ - $\phi 0.20\text{mm}$  considering silicon nitride ceramics ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) as a resistance heating element as a sintering aid as ceramics. After heat-treating at 2200 \*\* on this metal W line, embedding was carried out into silicon nitride ceramics, and the hotpress was carried out at 1700-1900 \*\*. Subsequently, the rate of a resistance increment of the above-mentioned metal W line is measured, and it divides at a given hotpress temperature with the wire size of W line, collects, and is shown in Table 3 - 6. That is, Table 3 shows the rate of a resistance increment at the time of performing 2200 \*\* heat treatment to a metal W line, and Table 4 shows the rate of a resistance increment when not heat-treating on a metal W line to this. Table 5 performs 2200 \*\* heat treatment to a metal W line, the rate of a resistance increment at the time of repeating 10000 times of heating cooling cycles is shown, and Table 6 shows the rate of a resistance increment at the time of repeating 10000 times of heating cooling cycles to this, without heat-treating on a metal W line.

[0016]

[Table 3]

W線 (2200℃熱処理品) のホットプレス温度と各線径における抵抗増加率

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (焼結助剤 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4重量%)

ホットプレス温度	φ0.05mm	φ0.10mm	φ0.15mm	φ0.20mm
1700℃	1.4	1.1	1.0	1.0
1800℃	1.4	1.1	1.0	1.0
1900℃	1.4	1.1	1.1	1.0

[0017]

[Table 4]

W線 (熱処理無し品) のホットプレス温度と各線径における抵抗増加率

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (焼結助剤 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4重量%)

ホットプレス温度	φ0.05mm	φ0.10mm	φ0.15mm	φ0.20mm
1700℃	6.5	3.5	1.5	1.3
1800℃	9.0	5.0	2.0	1.5
1900℃	無限大	無限大	2.4	1.8

[0018]

[Table 5]

W線 (2200℃熱処理品) に10000 回加熱冷却サイクル試験を実施した後の抵抗増加率

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (焼結助剤 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4重量%)

ホットプレス温度	φ0.05mm	φ0.10mm	φ0.15mm	φ0.20mm
1700℃	1.4	1.1	1.0	1.0
1800℃	1.5	1.1	1.0	1.0
1900℃	1.5	1.2	1.1	1.0

[0019]

[Table 6]

W線 (熱処理無し品) に10000 回加熱冷却サイクル試験を実施した後の抵抗増加率

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (焼結助剤 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4重量%)

ホットプレス温度	φ0.05mm	φ0.10mm	φ0.15mm	φ0.20mm
1700℃	無限大	無限大	1.6	1.3
1800℃	無限大	無限大	4.5	1.9
1900℃	無限大	無限大	無限大	2.4

[0020]Although the difference in the rate of a resistance increment by each wire size is lost not much and less than phi0.10mm especially is satisfactory by performing 2200 \*\* heat treatment to a metal W line in Table 3, in Table 4. When the wire size became less than phi0.10mm, the rate of a resistance increment became large, and especially in hotpress

temperature, the rate of a resistance increment resulted in infinity, i.e., an open circuit, in 1900 \*\*. In Table 5, by performing 2200 \*\* heat treatment to a metal W line, the rate of a resistance increment after 10000 heating cooling cycle repetition, The difference in the rate of a resistance increment by each wire size was lost not much, and although less than phi0.10mm especially was satisfactory, when the wire size became less than phi0.10mm, at all the hotpress temperature, the rate of a resistance increment resulted in infinity, i.e., an open circuit, in Table 6. Therefore, the conventional fault that the wire size of a resistance increment will be large by the metal W line not more than phi0.1mm, and an open circuit will arise easily by performing 2200 \*\* heat treatment to a metal W line repeatedly [ heating cooling ] was solved thoroughly. By this invention, embedding became possible also by the metal W line which has a phi0.05mm wire size, and manufacture of the product which can also bear the high-tension specification which was not able to be manufactured conventionally was attained.

[0021][Example 4] Oxidation resistance is excellent and the result examined in combination with the rare earth sintering aid (for example, yttria, ytterbia, vanadia) in which an usable thing is known for an elevated temperature is shown in Table 7.

[0022]

[Table 7]

W線 (2200°C熱処理品)、10000回加熱冷却サイクル反復後の抵抗増加率、  
及び試験後の酸化層厚さ、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  (焼結助剤  $\text{Y}_2\text{O}_3$  8重量%)

ホットプレス温度	相対密度	試験後抵抗増加率	試験後のセミックスの酸化厚さ
1700°C	86.3 %	無限大	10.5 $\mu\text{m}$
1800°C	92.1 %	5.2	6.2 $\mu\text{m}$
1900°C	98.7 %	1.1	1.2 $\mu\text{m}$

[0023]As ceramics this table 7 silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ceramics, Use a metal W line as a resistance heating element, and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  is used as a sintering aid of ceramics, After performing 2200 \*\* heat treatment to the above-mentioned metal W line and carrying out embedding to ceramic powder, About what carried out the hotpress at the temperature of 1700-1900 \*\*, the measured value of the rate of a resistance increment of a metal W line when 10000 times of heating cooling cycles are repeated, and the thickness of the oxidizing zone of ceramics is shown. Since the hotpress in 1900 \*\* was not made conventionally, when this sintering aid was used, could not demonstrate original oxidation resistance, without relative density fully going up, but might say that oxidation of W line was advanced and disconnected through the continuation stoma from the surface, but. By this invention, the hotpress in 1900 \*\* became possible and manufacture of the outstanding ceramics heater of elevated-temperature oxidation resistance was attained.

[0024][Example 5] Mo silicide ( $\text{MoSi}_2$ ) is added to silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ceramics, and the

rate of a resistance increment when the metal W line of a still thinner wire size is used as a heater is shown in Table 8 as a comparative example.

[0025]

[Table 8]

W線(2200℃熱処理品)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 中への $\text{MoSi}_2$ 添加の相乗効果、ホットプレス温度 1900℃

$\text{MoSi}_2$ 添加量	セラミックス固有 抵抗値	$\phi 0.01\text{mm}$ 焼結後抵抗 増加率	$\phi 0.03\text{mm}$ 焼結後抵抗 増加率	$\phi 0.05\text{mm}$ 焼結後抵抗 増加率	$\phi 0.05\text{mm}$ 非熱処理品焼結後 抵抗増加率
0 体積%	無限大	無限大	3.5	1.4	無限大
3 体積%	無限大	無限大	3.1	1.4	無限大
5 体積%	無限大	5.2	2.8	1.3	無限大
10 体積%	無限大	4.7	2.6	1.3	無限大
15 体積%	無限大	2.5	1.8	1.2	無限大
25 体積%	無限大	2.0	1.5	1.1	無限大
28 体積%	$4 \times 10^{-4}$	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能
30 体積%	$7 \times 10^{-5}$	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能

[0026]As Mo silicide is represented by  $\text{MoSi}_2$ , the coefficient of linear expansion is  $8.25 \times 10^{-6}/**$ .

It has a larger value than  $3.40 \times 10^{-6}/**$  of silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), and  $4.6 \times 10^{-6}/**$  of W.

By adding in the range (below 25 volume %) in which the continuous path of Mo silicide is not formed, it is possible to ease the heat stress generated among both by becoming possible to bring the coefficient of linear expansion of ceramics close to the value of a metal W line. The effect of the rate control of a resistance increment by these addition appears in Table 8. On the whole, it turns out that the rate of a resistance increment falls, so that the addition of  $\text{MoSi}_2$  increases. However, it is appropriate to serve, to suit and to choose the addition of \*\* et al. and  $\text{MoSi}_2$  in the range of 5 - 25 volume % with total performances, such as intensity and oxidation resistance. Although the rate of a resistance increment of the metal W line whose wire size is  $\phi 0.05\text{mm}$  which has not performed 2200 \*\* heat treatment was also shown in Table 8, to the addition of all  $\text{MoSi}_2$ , the rate of a resistance increment is infinite and did not have an effect at all. This shows that addition of Mo silicide will not express validity without compounding with heat treatment.

[0027]

[Effect of the Invention]In the ceramics heater or ceramic glow plug whose resistance heating element laid underground into ceramics in this invention is the exotherm of a refractory metal as mentioned above, The wire size of the above-mentioned exotherm is

less than phi0.4mm, when the shape of the crystal grain of this exotherm sets to longitudinal direction particle diameter (L) / diameter direction particle diameter (T) =R, R is 1.5-100, and diameter direction particle diameter (T) is not less than 5 micrometers.

Therefore, advance of the crack generated in the above-mentioned exotherm is barred, and the effect of controlling a resistance increment is done so.

According to one mode of this invention, 5-25 volume % content of molybdenum silicide is done at the above-mentioned ceramics, and if the shape of the crystal grain of exotherm is compounded with the conditions that R is [ 1.5-100, and diameter direction particle diameter (T) ] not less than 5 micrometers, the effect of controlling a resistance increment will be done so. Since according to another mode of this invention heat treatment at 1900 \*\* - 3000 \*\* is beforehand performed to the exotherm of the refractory metal which is a resistance heating element and unification sintering of this exotherm is carried out with ceramics, Even if the shape of the crystal grain of the above-mentioned exotherm becomes what was prolonged in the longitudinal direction and a crack occurs in exotherm, the advance is prevented and a resistance increment can be controlled. And without spoiling a coiling moldability, since according to another mode of this invention coiling of the above-mentioned exotherm was carried out and it formed in the coil, advance of the crack of exotherm is prevented and a resistance increment can be controlled.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] It is a flow chart which shows the manufacturing process of the ceramics heater concerning this invention.

[Drawing 2] It is a mimetic diagram in which showing the organization of the resistance heating element which heat-treated and whose magnification is 1000.

[Drawing 3] It is a mimetic diagram in which showing the organization of the resistance heating element which does not heat-treat and whose magnification is 1000.

[Drawing 4] It is a schematic diagram showing the inside of the ceramic glow plug concerning this invention.

**[Description of Notations]**

1 Crystal grain

2 Crack

3 Grain boundary

4 Ceramic glow plug

5 Terminal cap

6 Pipe

7 Ceramics

8 Coil

9 Lead part

---

[Translation done.]

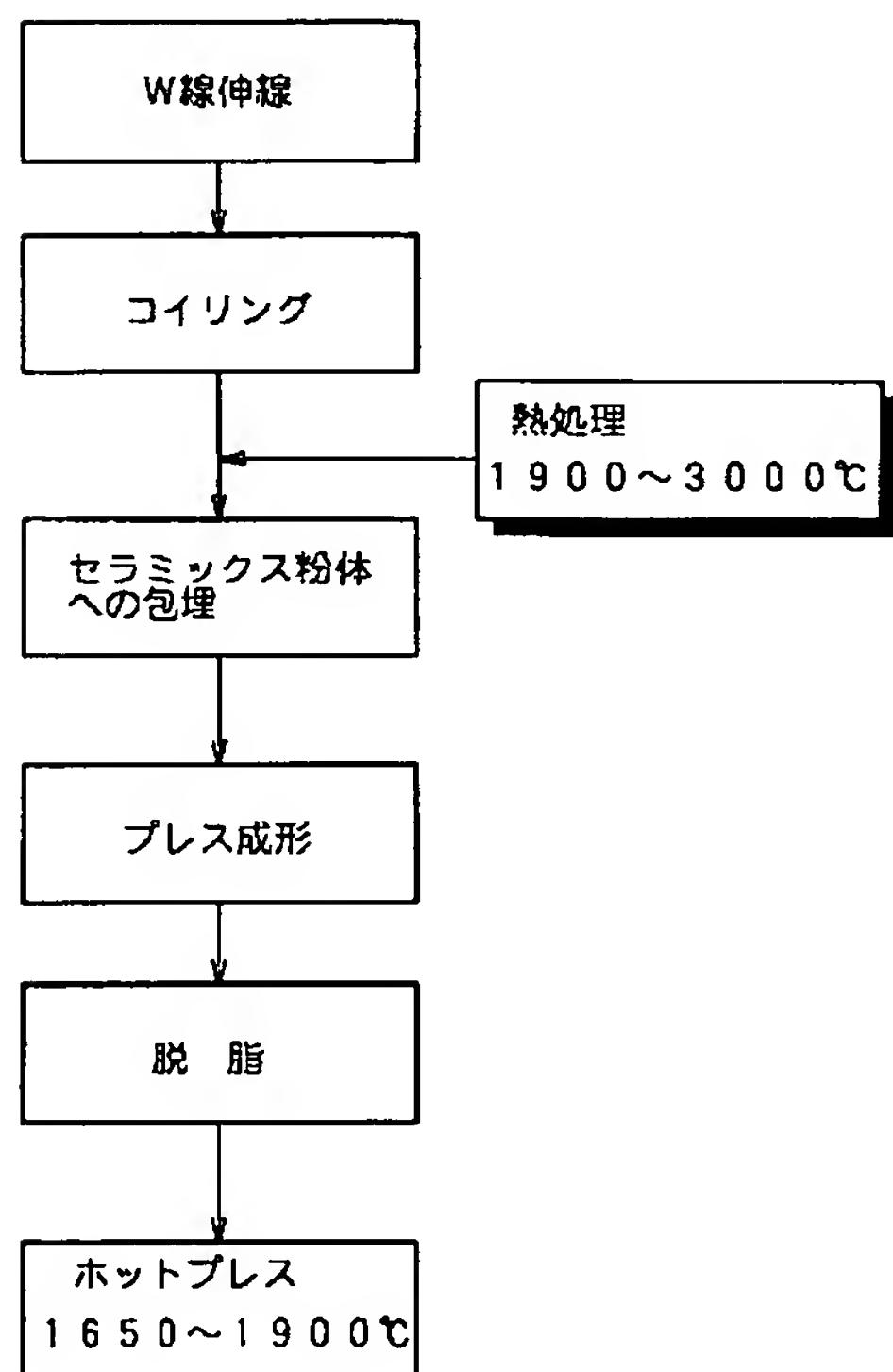
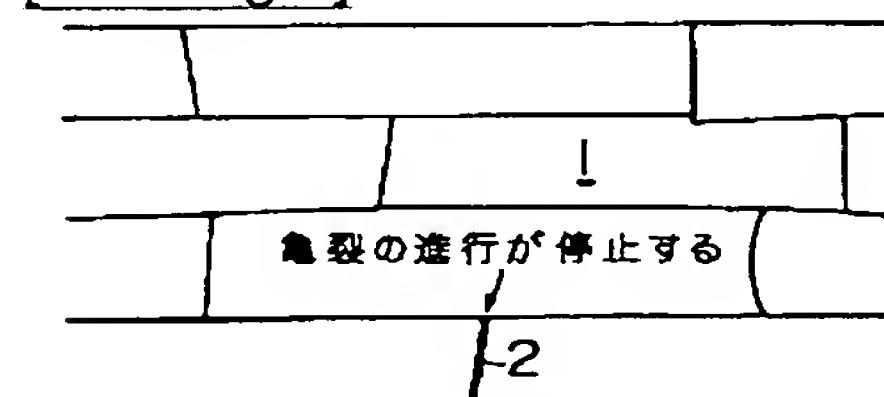
## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

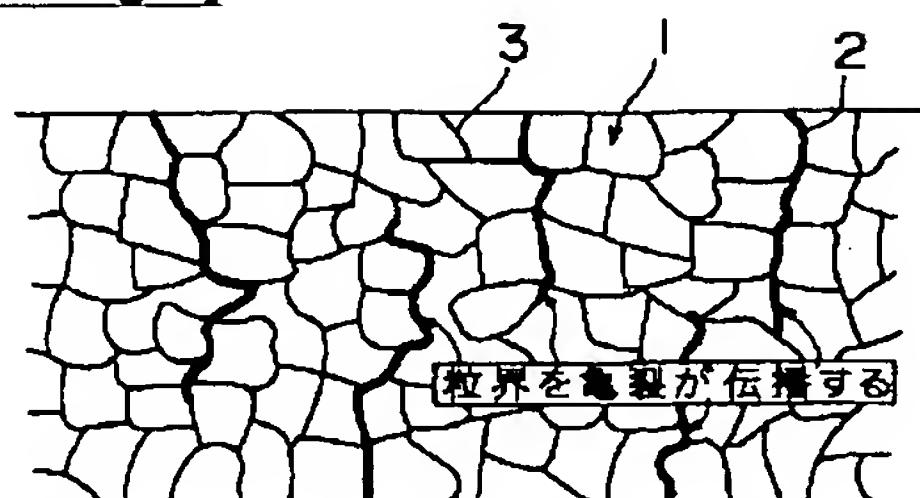
## DRAWINGS

[Drawing 1]  
セラミックス ヒータの製造工程

[Drawing 2]

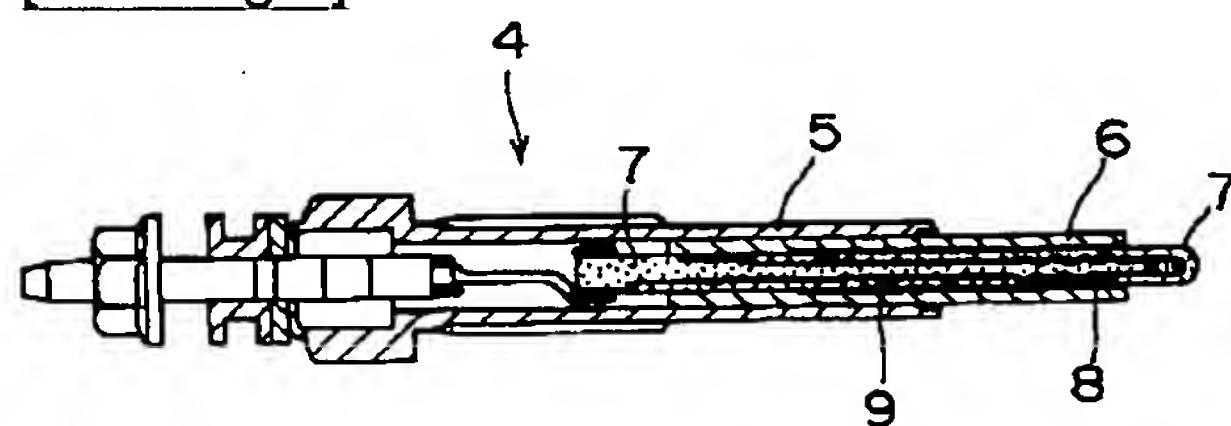
金属W線に2200℃熱処理を施した後のミクロ組織  
(倍率×1000)

## [Drawing 3]



金属W線の1900°Cホットプレス後のミクロ組織（熱処理なし）  
(倍率×1000)

## [Drawing 4]



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-233239

(43)公開日 平成11年(1999)8月27日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 05 B 3/14  
F 23 Q 7/00

識別記号

F I

H 05 B 3/14  
F 23 Q 7/00

B  
V

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平10-38262

(22)出願日

平成10年(1998)2月20日

(71)出願人 000181239

自動車機器株式会社

東京都渋谷区渋谷3丁目6番7号

(72)発明者 田中 有仁

埼玉県東松山市神明町2丁目11番6号 自動車機器株式会社松山工場内

(72)発明者 桜井 千尋

埼玉県東松山市神明町2丁目11番6号 自動車機器株式会社松山工場内

(72)発明者 三浦 俊嗣

埼玉県東松山市神明町2丁目11番6号 自動車機器株式会社松山工場内

(74)代理人 弁理士 奥山 尚男 (外4名)

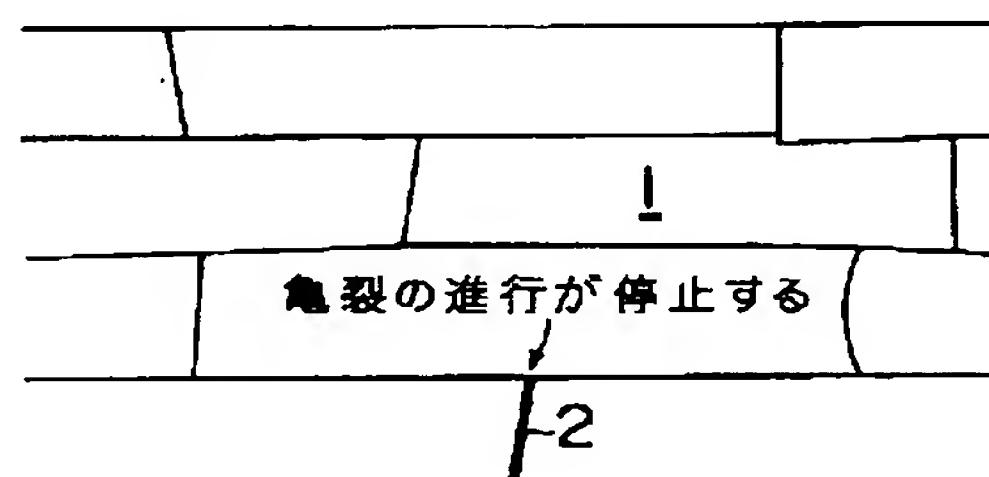
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セラミックスヒーター又はセラミックスグローブラグ及びそれらの製造方法

(57)【要約】

【課題】 コストが安価で、より高温でのホットプレスにおいても、抵抗発熱体の亀裂発生を抑止できるセラミックスヒーター又はセラミックスグローブラグ及びそれらの製造方法を提供する。

【解決手段】 抵抗発熱体である高融点金属の発熱線8に予め1900℃～3000℃での熱処理を施すことによって、その結晶粒1を長手方向に延びた形状に形成したのち、該発熱線8を、モリブデン珪化物を5～25体積%含有したセラミックス粉体と一体化焼結するセラミックスヒーター又はセラミックスグローブラグの製造方法である。



金属W線に2200℃熱処理を施した後のミクロ組織  
(倍率×1000)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックスの中に埋設された抵抗発熱体が高融点金属の発熱線であるセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグにおいて、上記発熱線の線径が $\phi 0.4\text{ mm}$ 以下であるとともに、該発熱線の結晶粒の形状が、長手方向粒径(L)／径方向粒径(T) = Rとしたときに、Rが1.5～100であり、かつ径方向粒径(T)が $5\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とするセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグ。

【請求項2】 上記セラミックスにモリブデン珪化物が5～25体積%含有されていることを特徴とする請求項1に記載のセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグ。

【請求項3】 抵抗発熱体である高融点金属の発熱線に1900℃～3000℃での熱処理を施したのち、この発熱線をセラミックスと一体化焼結することを特徴とするセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグの製造方法。

【請求項4】 上記発熱線をコイリングしてコイルに形成したのち、熱処理を施したことを特徴とする請求項3に記載のセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ディーゼルエンジンの副燃焼室や燃焼室内を予熱するセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグ及びそれらの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来のセラミックスヒーターは、窒化ケイ素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)セラミックス中に抵抗発熱体であるタンゲステン線(以下、W線と略す)を包埋し、ホットプレスで一体化焼成することによって製造している。しかし、1700℃を越える高温でホットプレスを行うと、包埋されたW線の表面に亀裂が生じることがある。この亀裂が発生したセラミックスヒーターは、初期的な抵抗増加を招き、さらにその後の通電発熱の反復により、亀裂成長に起因した抵抗増加や断線が発生し、製品機能上問題になるおそれがあった。また、W線の線径が小さなものほど上記亀裂が発生しやすいため、使用可能な線径範囲が限定され、W線発熱体の設計自由度が低く、広範な電圧要求や形状制約に応じることが困難であった。

【0003】 上記セラミックスヒーターにおけるW線の亀裂発生を抑制するには、以下の2通りの方法がある。

(a) 添加する焼結助剤を最適化し、ホットプレス温度を1700℃以下の低い温度とする方法。

(b) 抵抗発熱体として、W線の代わりにRe-W線などの延性の優れた合金を使用する方法。

方法(a)は、希土類系焼結助剤の使用が最近主流になり

10

20

30

40

50

つつあり、その焼結可能温度は一般に1800℃以上の高温であるため、ホットプレス温度を1700℃以下にすることは困難である。また、方法(b)によると、窒化ケイ素セラミックスとレニウム(Re)が活発な反応を生じ、低融点のRe珪化物を生成するため、ホットプレス温度を高くできないという制約があった。さらに、このRe-W合金は、抵抗温度係数が一般にW(タンゲステン)に比べて小さく、ブレーキコイルと組み合わせて使用する2コイル型の自己制御型セラミックスグロープラグなどにおいては使用に適するが、1コイル型の自己飽和型セラミックスグロープラグで使用する場合、飽和温度と急速発熱の両立が困難であった。

【0004】 上記抵抗発熱体の亀裂に対する他の対策方法としては、金属W線の表面に無機化合物をコーティングする技術が、特開昭61-179084号や特開平7-135068号で提案されている。しかし、コーティング層は極めて脆く脱落しやすいため、W線のハンドリングやセラミックス粉体への包埋及びプレス成形の過程において剥離しやすかった。この方法は、わずか一ヵ所でもコーティング層の剥離が生じると、その部分で亀裂が発生し、製品機能上致命的な障害となるため、工程管理が困難であり、製造コストも高くなり、実用化が困難であった。

【0005】 以上の理由により、抵抗発熱体として金属W線を使用する代わりに、無機導電性セラミックスを発熱素子としたセラミックスグロープラグ又はセラミックス材料が、例えば、特開平4-257615号及び特開平1-317170号公報に提案されている。特開平4-257615号公報に記載されたグロープラグは、先端側に導電性サイアロン等の導電性セラミックス材による第1の発熱体を埋設したものであり、特開平1-317170号公報に記載されたセラミックス材料は、Mo<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>Cを導電性セラミックス材料として採用したものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、無機導電性セラミックスを用いたセラミックスグロープラグによると、一般に、無機導電性セラミックスは窒化ケイ素セラミックスに比べて線膨張係数が高いため、実用化に当たって、両者の線膨張係数を合致させるために複雑なプロセスが必要であった。即ち、構造体セラミックス側への線膨張係数向上用材料の添加や無機導電性材料の窒化ケイ素セラミックスへの分散状態の制御などの工程が必要であった。また、歩留まりの低下、構造体セラミックスへの添加成分の引き起こす副作用等の問題があった。さらに、無機導電性セラミックスを抵抗発熱体として成形する場合、射出成形やスクリーン印刷などの複雑なプロセスが必要となり、コスト的に不利であった。

【0007】 本願の発明者らは、鋭意研究の結果、上記金属W線の亀裂発生メカニズムは、1650℃～190

0 °Cで発生する一次再結晶に起因した脆化に支配された亀裂であることを見い出した。即ち、ホットプレス時に上記温度にさらされた金属W線は極めて脆い状態となり、その後の冷却過程で、周囲の窒化ケイ素セラミックスとの線膨張係数との差に起因した熱応力によって亀裂が発生することがわかった。また、再結晶は表面から内部へと順次発生するので、この亀裂の長さは金属W線の一次再結晶深さに大きく依存し、該一次再結晶深さは線径に依存せずほぼ一定であるため、細い線径ほどこの亀裂の影響を大きく受けすることが判明した。本発明は、上記知見に基づいて、コストが安価で、より高温でのホットプレスにおいても、金属W線の亀裂発生を抑止できるセラミックスヒーター又はセラミックスグローブラグ及びそれらの製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、セラミックスの中に埋設された抵抗発熱体が高融点金属の発熱線であるセラミックスヒーター又はセラミックスグローブラグにおいて、上記発熱線の線径が  $\phi 0.4$  mm以下であり、該発熱線の結晶粒の形状が、長手方向粒径 (L) / 径方向粒径 (T) = R としたときに、R が 1.5 ~ 100 の異方性を有し、かつ径方向粒径 (T) が 5  $\mu$ m 以上であるセラミックスヒーター又はセラミックスグローブラグにある。上記抵抗発熱体としては、タンクスステン (W)、モリブデン (Mo) 等を主体とする高融点金属が好ましい。また、上記元素以外にも、ニオブ (Nb)、ハフニウム (Hf)、イリジウム (Ir) 等を用いることができる。なお、発熱線の線径の下限値は  $\phi 0.01$  mm であり、結晶粒の径方向粒径 (T) の上限値は 60  $\mu$ m である。本発明の実施態様の一つは、上記セラミックスにモリブデン珪化物を 5 ~ 25 体積% 含有させたセラミックスヒーター又はセラミックスグローブラグである。さらに、本発明の別の要旨は、抵抗発熱体である高融点金属の発熱線を予め 1900 °C ~ 3000 °C での熱処理を施したのち、この発熱線をセラミックスと一体化焼結するセラミックスヒーター又はセラミックスグローブラグの製造方法にある。本発明の別の態様は、上記発熱線をコイリングしてコイルに形成したのち、1900 °C ~ 3000 °C での熱処理を施し、次いで、該発熱線をセラミックスと一体化焼結する方法である。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。図1は、本発明に係るセラミックスヒーターの製造工程を示すフローチャートである。まず、抵抗発熱体となる金属W線を伸線し、コイリングしてコイル形状に成形する。次いで、このコイルに 1900 ~ 3000 °C の熱処理を施したのち、セラミックス粉体中へ包埋し、該セラミックス粉体をプレス成形する。そして、脱脂をしたのち、1650 ~ 1900 °C でホットプレ

レスを実施する。上記熱処理により、図2に示すように、金属W線の結晶粒1の形状は長手方向に伸びた異方性を有するものになる。この異方性組織は、金属W線に添加されたドープ材の効果によるものであり、この結晶粒1の形状変化により、亀裂2の進行が妨げられ、抵抗増加を抑制する。これに対し、熱処理を施さない場合は、図3に示すように、ホットプレス時の 1650 °C ~ 1900 °C への昇温により直径数  $\mu$ m ~ 10  $\mu$ m の等軸形状の結晶形状となるが、この結晶粒1の形状では、粒界3に発生した亀裂2が該粒界3を伝わって伝播しやすい状態にあり、容易に亀裂2を進行させるものと推定される。また、一度 1900 °C ~ 3000 °C で熱処理して長手方向に伸びた結晶粒1の異方性組織は、その後の 1650 °C ~ 1900 °C のホットプレスではいっさい変化せずに、亀裂2の進行を抑制するものと考えられる。

【0010】上記熱処理は、金属W線の素線の段階で施すと、その後のコイリング工程での応力に線材が耐えきれず抵抗発熱体としての形状を得る上で制約を生じる。一方、ホットプレス後では、すでに亀裂が発生しており、効果を有さないばかりでなく、周辺のセラミックスの耐熱性限界を越えて熱処理が不可能である。よって、コイリング工程とホットプレス工程との間で、上記熱処理を実施することが好ましい。熱処理温度は、これを 1900 °C 未満にすると、二次再結晶に伴う延性回復は十分ではなく、亀裂の進行を抑制するという効果を望めない。また、3000 °C を越える温度での熱処理は実用上は通電加熱による方法しかないが、通電中に断線することが多くあったり、ホットプレス後に抵抗増加を来すため不適である。よって、熱処理温度は、1900 ~ 3000 °C が好ましい。さらに、熱処理時間としては、0.5 分 ~ 60 分 が好ましい。この熱処理時間が 0.5 分未満の場合、再結晶が不十分で、目的とする結晶形状が得られないという不具合が生じ、60 分を超えると、線材の脆化が促進されてしまうという不具合が発生するからである。なお、本発明に係るセラミックスグローブラグの内部の概略図を図4に示す。このセラミックスグローブラグ4の外周はターミナルキャップ5で覆われており、ターミナルキャップ5の内部に筒状のパイプ6が嵌入され、さらにその内側に棒状に形成されたセラミックス7が配設されている。このセラミックス7の内部には、抵抗発熱体である金属W線のコイル8と、該コイル8に接続された導電体であるリード部分9が埋設されている。

【0011】  
【実施例】【実施例1】セラミックスとして窒化ケイ素セラミックス (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) を、抵抗発熱体として線径が  $\phi 0.20$  mm の金属W線を、焼結助剤として Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた。この金属W線に 1500 ~ 3300 °C の範囲で熱処理を施したのち、窒化ケイ素セラミックス中に包埋し、ホットプレスを 1900 °C で実施した。このの

ち、上記金属W線の抵抗増加率、結晶粒径を測定し、金属W線の熱処理温度ごとにまとめて表1に示す。ここで、結晶粒径のうち、長手方向の粒径をL、径方向の粒径をT、 $L/T$ をRとした。この表1から、金属W線の熱処理温度のうち、熱処理温度1900~3000°Cの\*

\*範囲は、径方向粒径 (T)  $\geq 5 \mu\text{m}$ 、かつ、R = 1.5~100の条件を満たすことがわかる。

## 【0012】

## 【表1】

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(焼結助剤 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8重量%)、ホットプレス温度 1900°C、W線線径  $\phi 0.2\text{mm}$

熱処理温度 (°C)	通電加熱 (抵抗増加率)	長手方向 結晶粒径 (L) $\mu\text{m}$	径方向 結晶粒径 (T) $\mu\text{m}$	R (L/T)
1500	2.6	20	3	6.6
1600	2.7	21	3	7.0
1700	2.6	20	4	5.0
1800	2.5	20	4	5.0
1900	2.3	32	7	4.6
2000	2.2	40	24	1.7
2100	1.6	48	25	1.9
2200	1.1	56	26	2.2
2300	1.1	60	28	2.1
2400	1.1	78	35	2.2
2500	1	102	40	2.6
2600	1.1	220	39	5.6
2700	1.2	240	45	5.3
2800	1.1	265	45	5.9
2900	1.2	275	50	5.5
3000	1.1	350	47	7.4
3100	1.5	450	46	9.8
3200	×	—	—	
3300	×	—	—	

【0013】【実施例2】次いで、セラミックスとして窒化ケイ素セラミックス (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) を、抵抗発熱体として線径が  $\phi 0.20\text{mm}$  の金属W線を、焼結助剤として Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた。この金属W線に 1500~2200°C の範囲で熱処理を施したのち、窒化ケイ素セラミックス中に包埋し、ホットプレスを 1900°C で実施した。上記金属W線の抵抗増加率、結晶粒径を測定し、金

属W線の熱処理温度ごとにまとめて表2に示す。この表2から、金属W線の熱処理温度のうち、1800~2200°C の範囲は、径方向粒径 (T)  $\geq 5 \mu\text{m}$ 、かつ、R = 1.5~100 の条件を満たすことがわかる。

## 【0014】

## 【表2】

7  
 $\text{Si}_3\text{N}_4$  (焼結助剤  $\text{Y}_2\text{O}_3$  8重量%)、ホットプレス温度 1900°C、W線線径  $\phi 0.2\text{mm}$

熱処理温度 (°C)	電気炉加熱 (抵抗増加率)	長手方向 粒径 (L) μm	径方向 粒径 (T) μm	R (L/T)
1500	2.4	20	3	6.6
1600	2.4	21	3	7.0
1700	2.3	20	4	5.0
1800	2.5	20	13	1.5
1900	2.2	35	14	2.7
2000	1.7	52	28	1.9
2100	1.4	65	27	2.4
2200	1.1	80	29	2.8

【0015】〔実施例3〕各種線径の金属W線に熱処理を施したときと施さなかったときの金属W線の抵抗増加率、及びそれらの加熱冷却サイクルの反復後の抵抗増加率を測定した。ここで、セラミックスとして窒化ケイ素セラミックス ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) を、抵抗発熱体として線径が  $\phi 0.05\sim\phi 0.20\text{mm}$  の金属W線を、焼結助剤として  $\text{Y}_2\text{O}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いた。この金属W線に 2200°C で熱処理を施したのち、窒化ケイ素セラミックス中に包埋し、1700~1900°C でホットプレスを実施した。次いで、上記金属W線の抵抗増加率を測定し、W線の線径とホットプレス温度ごとに分けてまとめ\*

\* て表3~表6に示す。つまり、表3は金属W線に 2200°C の熱処理を施した場合の抵抗増加率を示し、これに20 対して表4は、金属W線に熱処理を施さない場合の抵抗増加率を示す。また、表5は金属W線に 2200°C の熱処理を施し、10000回の加熱冷却サイクルを反復した場合の抵抗増加率を示し、これに対して表6は、金属W線に熱処理を施さずに、10000回の加熱冷却サイクルを反復した場合の抵抗増加率を示す。

【0016】

【表3】

W線 (2200°C熱処理品) のホットプレス温度と各線径における抵抗増加率

$\text{Si}_3\text{N}_4$  (焼結助剤  $\text{Y}_2\text{O}_3$  5重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  4重量%)

ホットプレス温度	$\phi 0.05\text{mm}$	$\phi 0.10\text{mm}$	$\phi 0.15\text{mm}$	$\phi 0.20\text{mm}$
1700°C	1.4	1.1	1.0	1.0
1800°C	1.4	1.1	1.0	1.0
1900°C	1.4	1.1	1.1	1.0

【0017】

※※【表4】  
 W線 (熱処理無し品) のホットプレス温度と各線径における抵抗増加率  
 $\text{Si}_3\text{N}_4$  (焼結助剤  $\text{Y}_2\text{O}_3$  5重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  4重量%)

ホットプレス温度	$\phi 0.05\text{mm}$	$\phi 0.10\text{mm}$	$\phi 0.15\text{mm}$	$\phi 0.20\text{mm}$
1700°C	6.5	3.5	1.5	1.3
1800°C	9.0	5.0	2.0	1.5
1900°C	無限大	無限大	2.4	1.8

【0018】

【表5】

9  
W線 (2200°C熱処理品) に10000回加熱冷却サイクル試験を実施した後の抵抗増加率  
Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (焼結助剤 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4重量%)

ホットプレス温度	φ0.05mm	φ0.10mm	φ0.15mm	φ0.20mm
1700°C	1.4	1.1	1.0	1.0
1800°C	1.5	1.1	1.0	1.0
1900°C	1.5	1.2	1.1	1.0

【0019】

\*10\* 【表6】  
W線 (熱処理無し品) に10000回加熱冷却サイクル試験を実施した後の抵抗増加率  
Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (焼結助剤 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4重量%)

ホットプレス温度	φ0.05mm	φ0.10mm	φ0.15mm	φ0.20mm
1700°C	無限大	無限大	1.6	1.3
1800°C	無限大	無限大	4.5	1.9
1900°C	無限大	無限大	無限大	2.4

【0020】表3では、金属W線に2200°Cの熱処理を施すことにより、各線径による抵抗増加率の差異があまりなくなり、φ0.10mm以下でも特に問題ないが、表4では、線径がφ0.10mm以下になると抵抗増加率が大きくなり、特にホットプレス温度が1900°Cでは、抵抗増加率が無限大、即ち断線に至った。また、表5では、金属W線に2200°Cの熱処理を施すことにより、10000回の加熱冷却サイクル反復後の抵抗増加率は、各線径による抵抗増加率の差異があまりなくなり、φ0.10mm以下でも特に問題ないが、表6では、線径がφ0.10mm以下になると全てのホットプレス温度において、抵抗増加率が無限大、即ち断線に至った。よって、金属W線に2200°Cの熱処理を施す※

W線 (2200°C熱処理品)、10000回加熱冷却サイクル反復後の抵抗増加率、  
及び試験後の酸化層厚さ、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (焼結助剤 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8重量%)

ホットプレス温度	相対密度	試験後抵抗増加率	試験後のセラミックスの酸化厚さ
1700°C	86.3%	無限大	10.5 μm
1800°C	92.1%	5.2	6.2 μm
1900°C	98.7%	1.1	1.2 μm

【0023】この表7は、セラミックスとして窒化ケイ素 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) セラミックスを、抵抗発熱体として金属W線を、セラミックスの焼結助剤としてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用い、上記金属W線に2200°Cの熱処理を施し、セラミックス粉体に包埋したのち、1700~1900°Cの温度でホットプレスを実施したものについて、10000回の加熱冷却サイクルを反復したときの金属W線の抵抗増加率及び、セラミックスの酸化層の厚さの測定値を示

20※ことで、線径がφ0.1mm以下の金属W線では抵抗増加が大きく、加熱冷却反復により断線が容易に生じてしまうという従来の不具合が完全に解消した。また、本発明により、φ0.05mmの線径を有する金属W線でも包埋可能になり、従来製造不可能であった高電圧仕様にも耐えられる製品が製造可能になった。

【0021】【実施例4】さらに、耐酸化性が優れ、高温で使用可能なことが知られる希土類焼結助剤 (例えば、イットリア、イッテルビア、バナジア) との組み合わせで試験した結果を表7に示す。

30 【0022】

【表7】

したものである。従来は、1900°Cでのホットプレスができなかったために、この焼結助剤を用いた場合、相対密度が十分にあがらず、本来の耐酸化性が発揮できず、表面からの連続気孔を通じてW線の酸化が進行して断線するということがあったが、本発明により、1900°Cでのホットプレスが可能になり、高温耐酸化性の優れたセラミックスヒーターの製造が可能になった。

50 【0024】【実施例5】表8には、窒化ケイ素 (Si

$\text{Si}_3\text{N}_4$  ) セラミックスに Mo 硅化物 ( $\text{MoSi}_2$ ) を添加し、さらに細い線径の金属 W 線をヒーターとしたときの抵抗増加率を比較例として示す。

\* W 線 (2200°C 热处理品) 、  $\text{Si}_3\text{N}_4$  中への Mo 硅化物添加の相乘効果、ホットプレス温度 1900°C

\* 【0025】

【表8】

MoSi <sub>2</sub> 添加量	セラミックス固有 抵抗値	φ0.01mm 焼結後抵抗 増加率	φ0.03mm 焼結後抵抗 増加率	φ0.05mm 焼結後抵抗 増加率	φ0.05mm 非熱处理品焼結後 抵抗増加率
0 体積%	無限大	無限大	3.5	1.4	無限大
3 体積%	無限大	無限大	3.1	1.4	無限大
5 体積%	無限大	5.2	2.8	1.3	無限大
10 体積%	無限大	4.7	2.6	1.3	無限大
15 体積%	無限大	2.5	1.8	1.2	無限大
25 体積%	無限大	2.0	1.5	1.1	無限大
28 体積%	4 E-4	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能
30 体積%	7 E-5	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能

【0026】Mo 硅化物は、  $\text{MoSi}_2$  に代表されるように、その線膨張係数が  $8.25 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  であり、窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) の  $3.40 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  と W の  $4.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  よりも大きい値となっている。Mo 硅化物の連続パスが形成されない範囲 (25 体積% 以下) で添加することにより、セラミックスの線膨張係数を金属 W 線の値に近づけることが可能になり、両者の間に発生する熱応力を緩和することが可能である。これらの添加による抵抗増加率抑制の効果が表8に表されている。全体的に、  $\text{MoSi}_2$  の添加量が増大するほど抵抗増加率が低下することがわかる。しかし、強度、耐酸化性などの総合的性能とのかねあいから、  $\text{MoSi}_2$  の添加量を 5~25 体積% の範囲で選択するのが適切である。なお、表8には、2200°C の熱処理を施していない、線径が  $\phi 0.05\text{mm}$  の金属 W 線の抵抗増加率も示しているが、あらゆる  $\text{MoSi}_2$  の添加量に対して、抵抗増加率は無限大であり、全く効果を有さなかった。これは Mo 硅化物の添加が、熱処理と複合することにより初めて有効性を表すことを示している。

### 【0027】

【発明の効果】上述したように、本発明によれば、セラミックスの中に埋設された抵抗発熱体が高融点金属の発熱線であるセラミックスヒーター又はセラミックスグローブラグにおいて、上記発熱線の線径が  $\phi 0.4\text{mm}$  以下であり、該発熱線の結晶粒の形状が、長手方向粒径 (L) / 径方向粒径 (T) = R としたときに、R が 1.5~100 であり、かつ径方向粒径 (T) が  $5\text{ }\mu\text{m}$  以上であるので、上記発熱線に発生した亀裂の進行が妨げられ、抵抗増加を抑制するという効果を奏する。また、本

発明の一態様によれば、上記セラミックスにモリブデン硅化物が 5~25 体積% 含有されており、発熱線の結晶粒の形状が、R が 1.5~100、かつ径方向粒径

(T) が  $5\text{ }\mu\text{m}$  以上であるという条件と複合されると、抵抗増加を抑制するという効果を奏する。さらに、本発明の別の態様によれば、抵抗発熱体である高融点金属の発熱線に予め 1900°C~3000°C での熱処理を施し、この発熱線をセラミックスと一体化焼結するので、

30 上記発熱線の結晶粒の形状が長手方向に伸びたものとなり、発熱線に亀裂が発生しても、その進行が阻止されて抵抗増加を抑制することができる。そして、本発明の更に別の態様によれば、上記発熱線をコイリングしてコイルに形成したので、コイリング成形性を損なうことなく、発熱線の亀裂の進行が阻止されて抵抗増加を抑制することができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るセラミックスヒーターの製造工程を示すフローチャートである。

40 【図2】熱処理を施した抵抗発熱体の組織を示す、倍率が 1000 倍の模式図である。

【図3】熱処理を施さない抵抗発熱体の組織を示す、倍率が 1000 倍の模式図である。

【図4】本発明に係るセラミックスグローブラグの内部を示す概略図である。

### 【符号の説明】

1 結晶粒

2 亀裂

3 結晶粒界

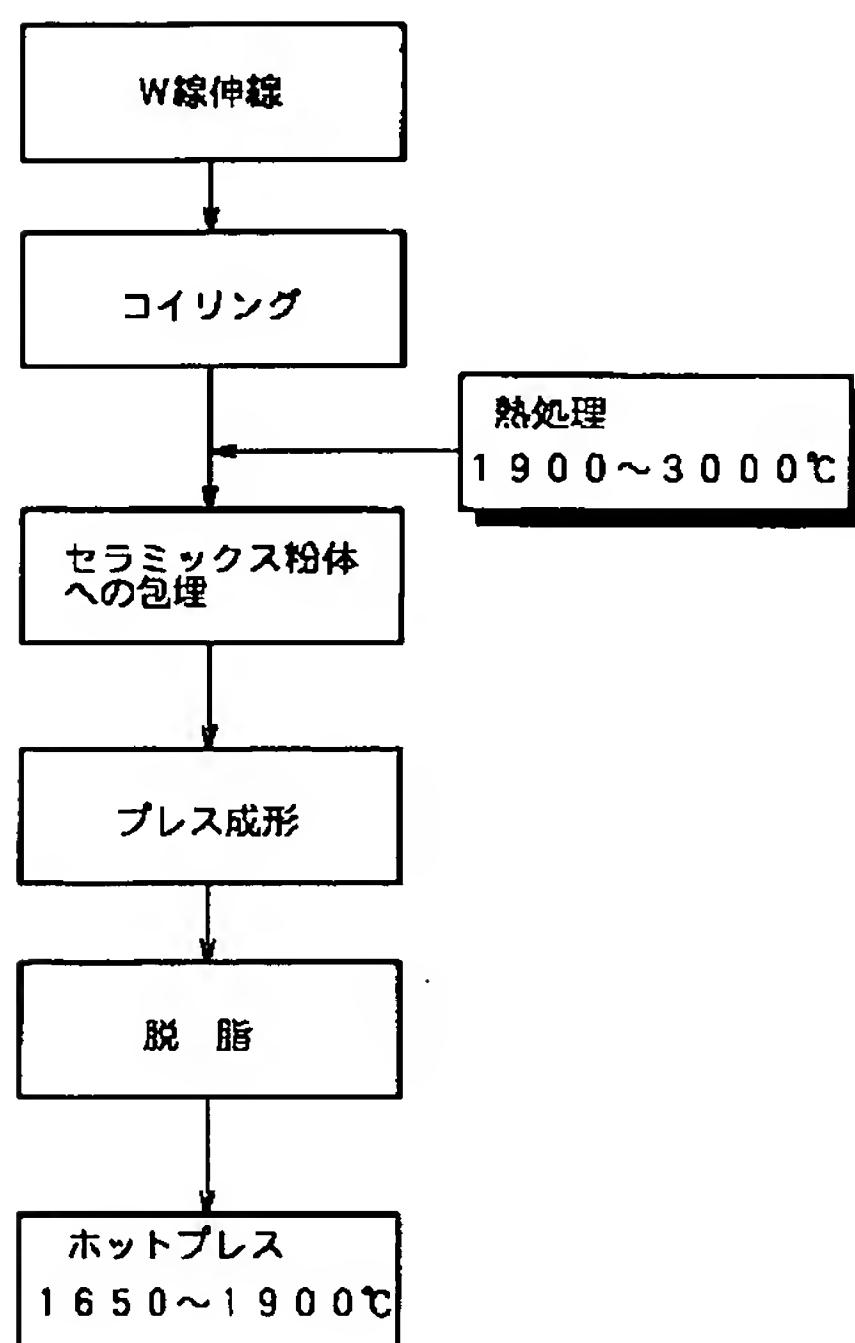
50 4 セラミックスグローブラグ

5 ターミナルキャップ  
6 パイプ  
7 セラミックス

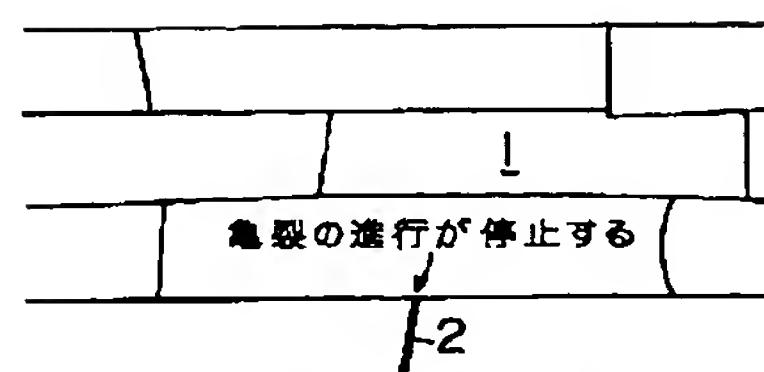
\* 8 コイル  
9 リード部分  
\*

【図1】

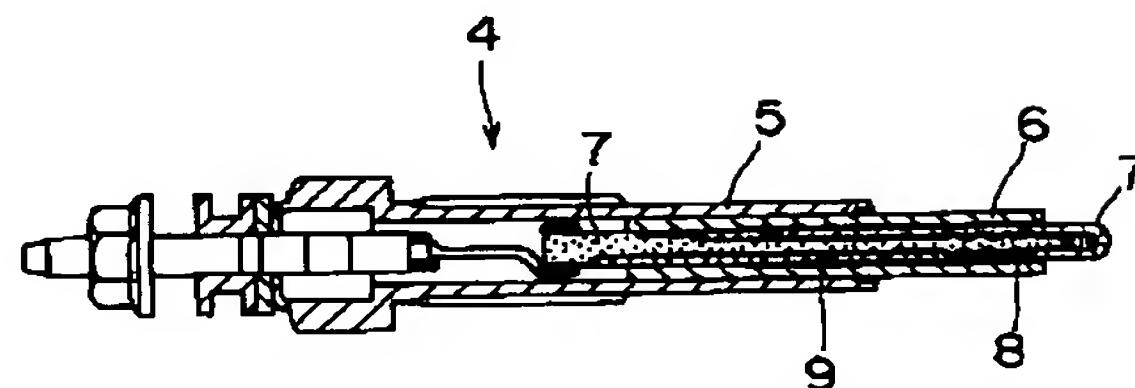
セラミックスヒータの製造工程



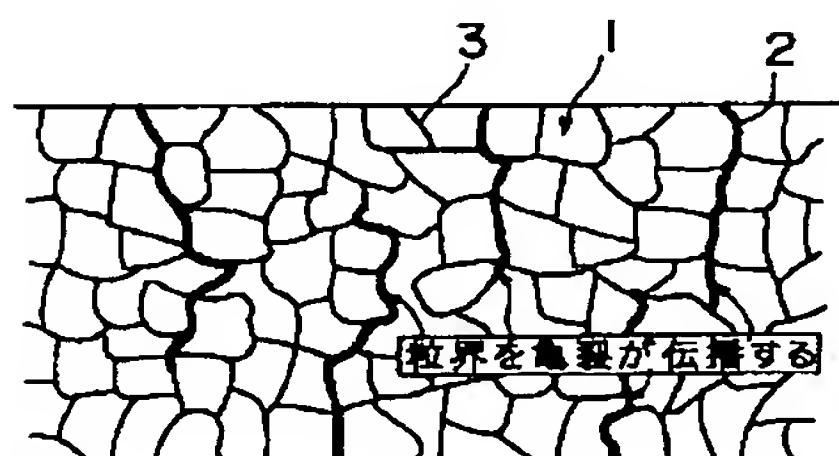
【図2】

金属W線に2200℃熱処理を施した後のミクロ組織  
(倍率×1000)

【図4】



【図3】

金属W線の1900℃ホットプレス後のミクロ組織(熱処理なし)  
(倍率×1000)

フロントページの続き

(72)発明者 青田 隆  
埼玉県東松山市神明町2丁目11番6号 自  
動車機器株式会社松山工場内